

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-003715

(43)Date of publication of application : 09.01.2002

(51)Int.Cl.

C08L 79/08
C08F 2/44
C08F 2/50
C08G 59/22
C08G 73/10
C08J 5/18
C08K 5/00
C08L 63/00
G03F 7/027
G03F 7/037
H05K 3/28

(21)Application number : 2000-191757

(22)Date of filing : 26.06.2000

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(72)Inventor : OKADA YOSHIFUMI
HARA MASAYUKI
NOJIRI HITOSHI

(54) COMPOSITION, PHOTSENSITIVE COMPOSITION AND COVER LAY FILM USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cover lay film composed of a photosensitive composition excellent in heat resistance, further processability and adhesiveness, especially low hygroscopic property while having a sufficient mechanical strength.

SOLUTION: This composition comprises A a soluble polyimide containing a hydroxy group and/or a carboxy group on the benzene ring, B a compound containing two or more carbon-carbon double bonds and C an epoxy compound containing two or more epoxy groups in the molecule as essential components. This photosensitive composition comprises the composition and a photoreaction initiator or a sensitizer as essential components. This excellent cover lay film is obtained by using the composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-3715

(P2002-3715A)

(43) 公開日 平成14年1月9日(2002.1.9)

| (51) Int.Cl. | 識別記号 | F I | ページ (参考) |
|--------------------------------------|-------|---------------|-------------|
| C 0 8 L | 79/08 | C 0 8 L 79/08 | Z 2 H 0 2 5 |
| C 0 8 F | 2/44 | C 0 8 F 2/44 | C 4 F 0 7 1 |
| | 2/50 | 2/50 | 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 G | 59/22 | C 0 8 G 59/22 | 4 J 0 1 1 |
| | 73/10 | 73/10 | 4 J 0 3 6 |
| 審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 18 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2000-191757(P2000-191757)

(22) 出願日 平成12年6月26日(2000.6.26)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 岡田 好史

滋賀県大津市比叡辻2-1-2-144

(72) 発明者 原 昌之

滋賀県大津市比叡辻下坂本6丁目25-17-309

(72) 発明者 野尻 仁志

滋賀県大津市比叡辻2-1-2-135

(74) 代理人 100094248

弁理士 橋本 高義

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 組成物とそれを用いた感光性組成物及びカバーレイフィルム

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 十分な機械強度を有しつつ、耐熱性に優れ、更に加工性、接着性、特に低吸湿性に優れた感光性組成物からなるカバーレイフィルムを提供する。

【解決手段】 A. ベンゼン環にヒドロキシ基及び/またはカルボキシ基を有する可溶性ポリイミド、B. 炭素-炭素二重結合を2以上有する化合物、及び、C. 分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を必須成分とする組成物、この組成物と光反応開始剤または増感剤を必須成分とする感光性組成物、及びこの組成物を用いることにより良好なカバーレイフィルムを得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 A. ベンゼン環にヒドロキシ基及び／またはカルボキシ基を有する可溶性ポリイミド、

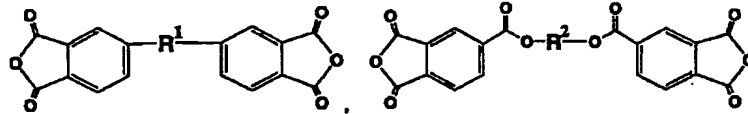
B. 炭素-炭素二重結合を 2 以上有する化合物、及び

C. 分子内に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を必須成分とする組成物。

【請求項 2】 A. ベンゼン環にヒドロキシ基またはカルボキシ基を有する可溶性ポリイミド：100 重量部、

B. アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基からなる群から選択される有機基を 2 以上有する化合物：1 重量部～150 重量部、

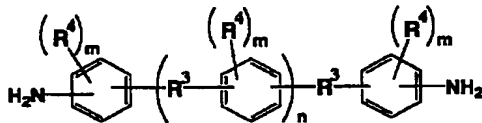
C. 分子内に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化*



(式中、R¹は、-、-CO-、-O-、-C(CF₃)₂-、-C(CH₃)₂-を、R²は、2 価の有機基を表す。) から選ばれる酸二無水物を、全酸二無水物中、10～100 モル%用いることを特徴とする請求項 3 または請求項 4 記載の組成物。

【請求項 6】 前記可溶性ポリイミドが化 2

【化 2】



(式中、R³は、-、-CO-、-O-、-C(CF₃)₂-、-C(CH₃)₂-、-COO-を、R⁴は、水素、ハロゲン、メトキシ基、C1～C5 のアルキル基を、m は 0、1、2、3 を、n は、0、1、2、3、4 を示す。) から選ばれるジアミンを、全ジアミン中、10～100 モル%用いることを特徴とする請求項 4 または請求項 5 記載の組成物。

【請求項 7】 B ステージ状態の T_g が -20℃～150℃、硬化後の T_g が 70℃～300℃であり、かつ可溶性ポリイミドの T_g が 100℃～300℃であり硬化後の線膨張係数が 20 ppm～500 ppm である、請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 8】 請求項 1 または請求項 2 記載の組成物を用いることを特徴とするカバーレイフィルム。

【請求項 9】 A. B. C. 成分に加え、D. 光反応開始剤または増感剤を必須成分とする請求項 1 または請求項 2 記載の感光性組成物。

【請求項 10】 光反応開始剤及び／または増感剤を、可溶性ポリイミド 100 重量部に対し、0.1～50 重量部含む請求項 9 記載の感光性組成物。

【請求項 11】 請求項 9 記載の感光性組成物を用いることを特徴とするカバーレイフィルム。

【発明の詳細な説明】

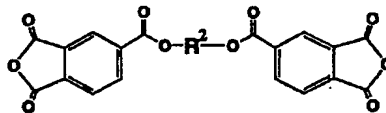
* 化合物：1 重量～150 重量部を必須成分とする組成物。

【請求項 3】 前記可溶性ポリイミドが、芳香環を 1～3 個有する酸二無水物か、脂環式の酸二無水物を原料として得られるポリイミドである、請求項 1 または請求項 2 記載の組成物。

【請求項 4】 前記可溶性ポリイミドが、芳香環を 1～6 個有するジアミンか、シロキサン結合を有するジアミンを、全ジアミン中 5～100 モル%原料として用いるポリイミドである、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】 前記可溶性ポリイミドが、化 1

【化 1】



【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、加工性、接着性に優れ、特に低吸湿性に優れた組成物とそれを用いた感光性組成物及びカバーレイフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】近年、電子機器の高機能化、高性能化、小型化が非常に速度で進んでおり、それに伴って、用いられている電子部品に対する小型化、軽量化が求められている。このため、電子部品を実装する配線板も通常の硬質プリント配線板に対し、可撓性のあるフレキシブルプリント基板（以下 FPC という）が注目され、急激に需要を増している。

【0003】ところで、この FPC は銅箔等の導電体によって回路が形成された導電面を保護する目的で、回路表面にポリイミド等からなるカバーレイフィルムと呼ばれるフィルムが張り合わされている。このカバーレイフィルムを接着する方法としては、片面に接着剤の付いたカバーレイフィルムを所定の形状に加工して、FPC と重ね、位置合わせをした後、プレス等で熱圧着する方法が一般的である。しかし、これらに用いられる接着剤はエポキシ系、アクリル系接着剤等が主流であり、半田耐熱性や高温時の接着強度などの耐熱性が低いこと、また可撓性に乏しいこと等の問題があり、カバーレイとして使用するポリイミドフィルムの性能を充分活かすことができなかった。

【0004】また、従来の接着剤を使用して、カバーレイフィルムを FPC と接着させる場合、接着する前にカバーレイフィルムに回路の端子部や部品との接合部に穴や窓を開ける等の加工をしておく必要があった。しかし、薄いカバーレイフィルムに穴等を開けるのが困難だけでなく、穴等の開けられたカバーレイフィルムを FPC の所定の位置に合わせる位置合わせはほとんど手作業に近く、作業性及び位置精度が非常に悪く、またコストもかかるものであった。

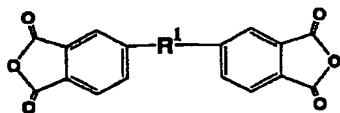
【0005】これらの作業性・空けた穴の位置精度を改善するために、感光性ドライフィルムレジストの検討が為されてきている。検討されているドライフィルムレジストにより、確かに作業性・穴の位置精度は向上したが、アクリル系の樹脂を用いたものであるため、耐熱温度・フィルムの脆性に問題があり、改善が求められている。

【0006】そこで本発明者らはかかる実状に鑑み、上記従来の問題点を解決し、十分な機械強度を有しつつ、耐熱性に優れ、更に加工性、接着性、特に低吸湿性に優れた感光性成物からなるカバーレイフィルムを提供することを目的に鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったのである。

【0007】

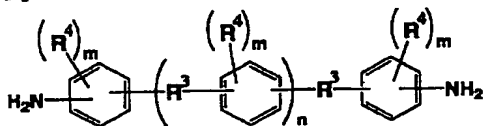
【課題を解決するための手段】本発明の第一は、A. ベンゼン環にヒドロキシ基またはカルボキシ基を有する可溶性ポリイミド、

B. 炭素-炭素二重結合を2以上有する化合物、及び *



(式中、R¹は、-、-CO-、-O-、-C(CF₃)₂-、-C(CH₃)₂-を、R²は、2価の有機基を表す。)から選ばれる酸二無水物を、全酸二無水物中、10~100モル%用いる、組成物を、本発明の第6は、前記可溶性ポリイミドが化4

【化4】



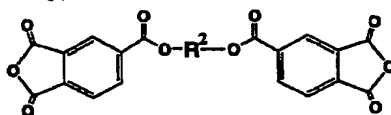
(式中、R³は、-、-CO-、-O-、-C(CF₃)₂-、-C(CH₃)₂-、-COO-を、R⁴は、水素、ハロゲン、メトキシ基、C1~C5のアルキル基を、mは0、1、2、3を、nは、0、1、2、3、4を示す。)から選ばれるジアミンを、全ジアミン中、10~100モル%用いる、組成物を、本発明の第7は、Bステージ状態のT_gが-20℃~150℃、硬化後のT_gが70℃~300℃であり、かつ可溶性ポリイミドのT_gが100℃~300℃であり硬化後の線膨張係数が20ppm~500ppmである、組成物を、本発明の第8は、前記組成物を用いることを特徴とするカバーレイフィルムを、本発明の第9は、A. B. C. 成分に加え、D. 光反応開始剤または増感剤を必須成分とする、感光性組成物を、本発明の第10は、光反応開始剤または増感剤を、可溶性ポリイミド100重量部に対し、0.1~50重量部含む感光性組成物を、本発明の第11は、請求項8記載の感光性組成物を用いる、カバーレイフィルムを、それぞれ内容とするものである。

* C. 分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を必須成分とする組成物を、本発明の第2は、A. ベンゼン環にヒドロキシ基またはカルボキシ基を有する可溶性ポリイミド：100重量部、

B. アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基からなる群から選択される有機基を2以上有する化合物：1重量部~150重量部、

C. 分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物：1重量部~150重量部を必須成分とする組成物を、本発明の第3は、前記可溶性ポリイミドが、芳香環を1~3個有する酸二無水物か、脂環式の酸二無水物を原料として得られるポリイミドである、組成物を、本発明の第4は、前記可溶性ポリイミドが、芳香環を1~6個有するジアミンか、シロキサン結合を有するジアミンを、全ジアミン中5~100モル%原料として用いるポリイミドである、組成物を、本発明の第5は、前記可溶性ポリイミドが、化3

【化3】



【0008】

【発明の実施の形態】本発明は、A. ベンゼン環にヒドロキシ基またはカルボキシ基を有する可溶性ポリイミド、B. 炭素-炭素二重結合を2以上有する化合物、及びC. 分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を必須成分とする組成物とそれを用いた感光性組成物及びカバーレイフィルムに関するものである。以下、本発明の内容について説明する。

【0009】なお、本発明の用語、「可溶性ポリイミド」とは、NMP等のアミド系、クレゾール等のフェノール系、THF/ジオキソラン等のエーテル系、塩化メチレン等の塩素系溶媒等、一般に用いられる有機溶媒のいずれかに室温で1重量%以上溶解が可能であるポリイミドをいう。以下、詳しく本発明の内容について説明する。

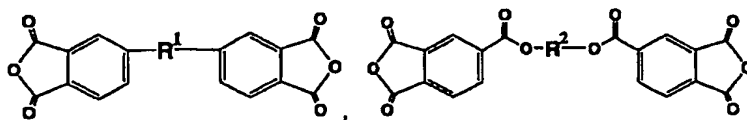
【0010】本発明の組成物に用いられる可溶性ポリイミドは、まず、有機溶媒中で上記酸二無水物と上記ジアミンとを酸二無水物全モル量、およびジアミン全モル量は、実質的に等モルであるように調整し、反応させてポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を生成する。その後、ポリアミド酸をイミド化して得られる。

【0011】本発明のポリイミドの有機溶媒への可溶性は、ポリイミドの構造に依存する。可溶性を付与できる構造を生成できる範囲内において、酸二無水物成分及びジアミン成分を選択し得るが、これらの種類およびそれぞれのモル比を調整して種々のポリアミド酸共重合体を任意に得ることができる。

【0012】本発明の組成物に用いられる可溶性ポリイ

ミドは、ベンゼン環に水酸基及び／またはカルボキシ基が導入されている。このように水酸基及び／またはカルボキシ基を側鎖に導入された可溶性ポリイミドは、溶媒に対する溶解性の向上されるとともに、これらの有機基とエポキシ基等の官能基を有する化合物と反応させることができる。従って、本発明の組成物に配合される後述のB成分などとの反応が可能である。

【0013】可溶性ポリイミドに用いられる酸二無水物は、酸二無水物であれば特に限定されない。例えば、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボナン-2-酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、ビスクロ[2, 2, 2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエーテル二無水 *

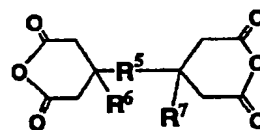


【0020】(式中、R¹は、-, -CO-, -O-, -C(CF₃)₂-, -C(CH₃)₂-を、R²は、2価の有機基を表す。)から選ばれる酸二無水物を含むこと

*物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物；1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、下記一般式 化5

【0014】

【化5】

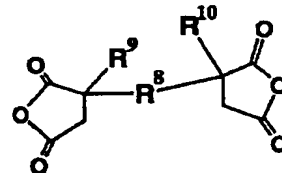


【0015】(式中R⁵は芳香環を有する2価の有機基を示し、R⁶およびR⁷はそれぞれ水素原子またはアルキル基を示す。)

下記一般式 化6

【0016】

【化6】

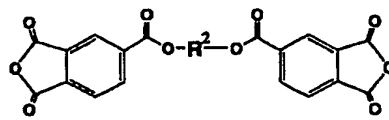


【0017】(式中R⁸は芳香環を有する2価の有機基を示し、R⁹およびR¹⁰はそれぞれ水素原子またはアルキル基を示す。)で表わされる化合物等の芳香環を有する脂肪族テトラカルボン酸二無水物等を挙げることができる。これらのテトラカルボン酸二無水物は、単独または2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中で、可溶性ポリイミドを得る観点から、芳香環を1~3個有する酸二無水物または脂環式の酸二無水物が好ましい。

【0018】また、化7

【0019】

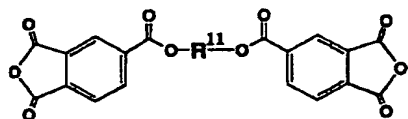
【化7】



が好ましく、特に、有機溶媒への溶解性の高いポリイミドを得るためには、2, 2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、下記一般式 化8

[0 0 2 1]

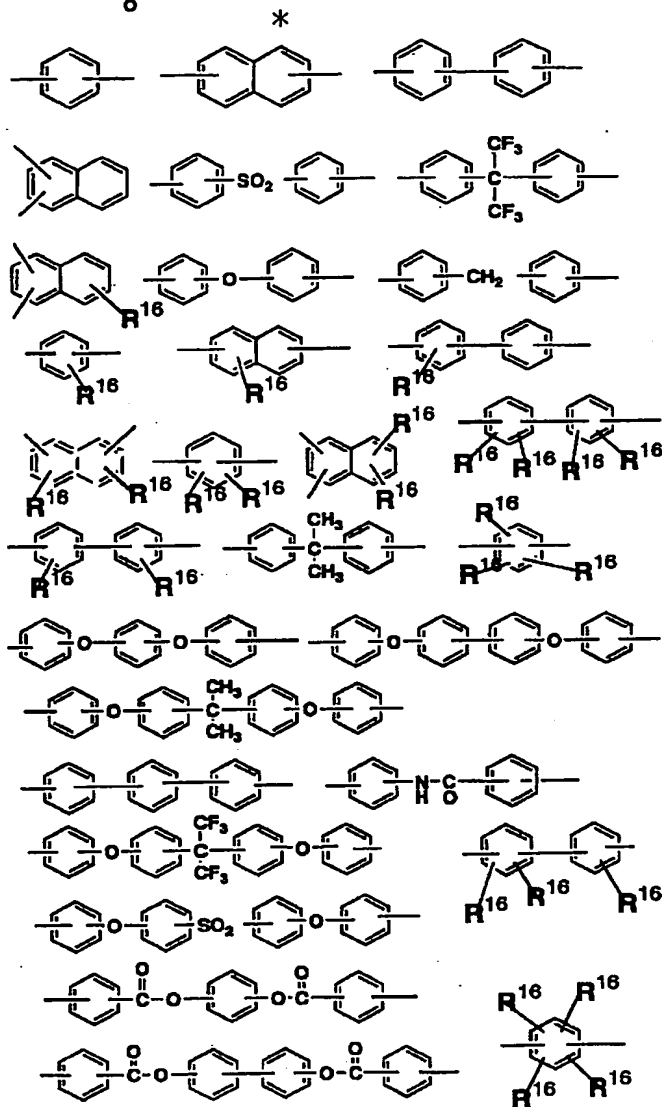
【化8】



*【0022】（式中、 R^{11} は、2価の有機基を表し、特に化9

【 0 0 2 3 】

【化9】



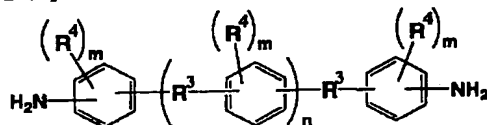
【0024】(式中R¹²は、水素・ハロゲン・メトキシ・C1～C10のアルキル基を示す。)で表されるもの 40
が好ましい。)で表されるエステル酸二無水物を一部、
好ましくは、全酸二無水物に対し10～100モル%用
いることが望ましい。

【0025】可溶性ポリイミドに用いられるジアミンは、芳香環を1〜6個有するジアミン、またはシロキサン結合を有するジアミンを、全ジアミンに対し5〜100モル%用いて、可溶性ポリイミドを生成することが好ましい。

【0026】特に、化10

【 0 0 2 7 】

【化10】



【0028】(式中、R'は、 $-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ を、R'は、水素、ハロゲン、メトキシ基、C1~C5のアルキル基を、mは0、1、2、3を、nは、0、1、2、3、4を示す。)から選ばれるジアミンを、全ジアミン中、10~100モル%用いることが好ましい。

50 【0029】また、本発明の組成物の構成成分である可

溶性ポリイミドは、ベンゼン環に水酸基及び／またはカルボキシ基を有している。水酸基及び／またはカルボキシ基を側鎖に導入することにより、溶媒に対する溶解性の向上されるとともに、これらの有機基とエポキシ基等の官能基を有する化合物と反応させることができる。従って、本発明の組成物に配合される後述のB成分などとの反応が可能である。このベンゼン環に水酸基及び／またはカルボキシ基が導入された可溶性ポリイミドは、水酸基及び／またはカルボキシ基を有するジアミンを原料として生成することができる。

【0030】このような、水酸基及び／またはカルボキシ基を有するジアミンとしては、例えば、2, 4-ジアミノフェノール等のジアミノフェノール類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシビフェニル等のヒドロキシビフェニル化合物類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルメタン等のヒドロキシジフェニルメタン等のヒドロキシジフェニルアルカン類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル等のヒドロキシジフェニルエーテル化合物、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン化合物、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(ヒドロキシフェニル)フェニル]アルカン化合物類、4, 4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル等のビス(ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル化合物類、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス[(ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン化合物、3, 5-ジアミノ安息香酸等のジアミノ安息香酸類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキ

シビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシビフェニル等のカルボキシビフェニル化合物類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-アミノ-3-カルボキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルアルカン類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルエーテル等のカルボキシジフェニルエーテル化合物、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン化合物、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(カルボキシフェニル)フェニル]アルカン化合物類、4, 4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル等のビス(ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル化合物類、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス[(カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン化合物、をあげることができる。

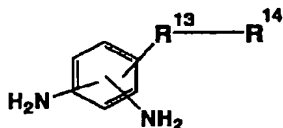
【0031】可溶性ポリイミドの製造に用いられる他のジアミンとしては、特に限定されないが、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 5-ジアミノ-3'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3, 5-ジアミノ-4'-トリフルオロメチルベンズア

11

ニリド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 7-ジアミノフルオレン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2, 2', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、1, 3'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4, 4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4'-(m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニル等の芳香族ジアミン；ジアミノテトラフェニルチオフェン等の芳香環に結合された2個のアミノ基と当該アミノ基の窒素原子以外のヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；1, 1-メタキシリレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1, 4'-ジアミノシクロヘキサン、イソフロロレンジアミン、テトラヒドロシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6, 2, 1, 02, 7]-ウンデシレンジメチレンジアミン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)等の脂肪族ジアミンおよび脂環式ジアミン；化11

【0032】

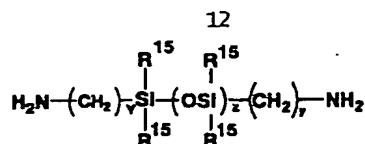
【化11】



【0033】で表わされるモノ置換フェニレンジアミン類(式中R¹³は、-O-, -COO-, -OCO-, -CONH-及び-CO-から選ばれる2価の有機基を示し、R¹⁴はステロイド骨格を有する1価の有機基を示す。)；下記化学式 化12

【0034】

【化12】



【0035】(R¹⁵は炭素数1~12の炭化水素基を示し、yは1~3の整数であり、zは1~20の整数である。)で表わされる化合物等を挙げることができる。これらのジアミン化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0036】上記水酸基及び/またはカルボキシ基を有するジアミンは、ジアミン全モル量に対し、1モル%~100モル%、好ましくは5モル%~90モル%、さらに好ましくは15モル%~75モル%用いることが好ましい。

【0037】ポリアミド酸の生成反応に使用される有機極性溶媒としては、溶媒は、ポリアミド酸を溶解するものであれば特に限定されない。ポリアミド酸を合成し、その後、加熱減圧して、溶媒の除去とイミド化を同時に行うので、ポリアミド酸を溶解し、なるべく沸点の低いものを選択することが、工程上有利である。

【0038】例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-, m-, またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトンなどをあげることができ、これらを単独または混合物として用いるのが望ましいが、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素も使用可能である。

【0039】可溶性ポリイミドの製造方法について、以下具体的に述べる。可溶性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸は、有機溶剤中、上記ジアミンと酸二無水物と反応させることにより得られる。アルゴン、窒素等の不活性雰囲気中において、ジアミンを有機溶媒中に溶解あるいは、スラリー状に拡散させ、酸二無水物を有機溶媒に溶解、スラリー状に拡散させた状態、あるいは固体の状態で添加する。

【0040】添加方法は、例えば、ジアミン成分-1及びジアミン成分-2を有機極性溶媒中に先に加えておき、ついで酸二無水物成分を加え、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよい。また、ジアミン成分-1を有機極性溶媒中に先に加えておき、酸二無水物成分を加えその

あとジアミン成分-2を加え、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよい。

【0041】ジアミン成分-1を有機極性溶媒中に先に加えておき、ついで酸二無水物成分-1を加え、ついで酸二無水物-2を加え、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよい。

【0042】また、ジアミン成分-1とジアミン成分-2を有機極性溶媒中に先に加えておき、酸二無水物成分-1を加え、ついで酸二無水物-2を加え、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよい。

【0043】上記の添加方法を逆にし、酸二無水物を先に加え、ジアミン成分を後に加えるようにしても実質上は同じである。

【0044】この時の反応温度は、 $-20^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ が望ましい。反応時間は30分から24時間程度である。

【0045】ポリアミド酸の平均分子量は5,000~1,000,000であることが望ましい。平均分子量が5,000未満では、できあがったポリイミド組成物の分子量も低くなり、そのポリイミド組成物をそのまま用いても樹脂が脆くなる傾向にある。一方、1,000,000を越えるとポリアミド酸ワニスの粘度が高くなりすぎ取扱いが難しくなって好ましくない。

【0046】次に、ポリアミド酸をイミド化する。本発明においては、ポリアミド酸溶液を減圧下で加熱乾燥して直接イミド化する方法を用いる。

【0047】ここで、ポリアミド酸が、イミド化する際に生成した水は、ポリアミド酸を容易に加水分解し分子量の低下を引き起こす原因となる。従来、この水を除去しつつイミド化する方法として、(1)トルエン・キシレン等の共沸溶媒を加え共沸により除去する方法、

(2)無水酢酸等の脂肪族酸二無水物とトリエチルアミン・ピリジン・ピコリン・イソキノリン等の3級アミンを加える化学的イミド化法がある。しかし、(1)の共沸による水の除去は、溶液系に水が存在し、水による加水分解を、避けることはできない。(2)の化学的イミド化法は、生成する水を脂肪族酸二無水物が、脂肪族酸に変化することで化学的に取り除くため、加水分解という点では、(1)の系に比べ有利であるが、系内に脂肪族酸二無水物・3級アミンが残存するため、これらを取り除く工程が必要となる。

【0048】本発明のイミド化の方法は、イミド化により生成する水を加熱・減圧し、積極的に系外に除去することにより加水分解を抑え、分子量低下を避けることができる。また、用いた原料の酸二無水物中に、加水分解により開環したテトラカルボン酸あるいは、酸二無水物の片方が加水開環したもの等が混入し、ポリアミド酸の重合反応を停止した場合、イミド化時の減圧・加熱により、開環した酸二無水物が再び、閉環して酸二無水物となり、イミド化中に、系内に残っているアミンと反応し、分子量の向上が期待できる。

【0049】以下、ポリアミド酸溶液を減圧下で加熱乾燥して直接イミド化する本発明の方法について説明する。

【0050】基本的には、減圧下加熱乾燥する方法であるが、具体的には、バッチ式の場合は、真空オープンにより、連続式の場合は、例えば減圧装置の付随した2軸あるいは3軸押出し機により実施できる。これらの方式は、生産量により選択され得る。なお、ここでいう減圧装置の付随した2軸あるいは3軸押出し機とは、熱可塑性樹脂を加熱溶融押出しを行う、一般的な溶融押出し機に減圧して溶媒を除去する装置を付随させたものである。2軸あるいは3軸の押出し機によりポリアミド酸溶液が、押出し機により混練されながら溶媒とイミド化時に生成した水を除去され、所望の可溶性ポリイミドが得られる。

【0051】イミド化の加熱条件は、 $80^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ である。イミド化が効率よく行われ、しかも水が効率よく除去される 100°C 以上、望ましくは 120°C 以上である。最高温度は、用いるポリイミドの熱分解温度以下に設定することが望ましく、通常、 $250\sim 350^{\circ}\text{C}$ 程度でイミド化はほぼ完了するため、最高温度を $250\sim 350^{\circ}\text{C}$ 程度に設定することもできる。

【0052】減圧する圧力の条件は、圧力が小さいほうが好ましいが、上記加熱条件で、イミド化時に生成する水が効率よく除去される圧力であればよい。具体的には、減圧加熱する圧力は91,000~100Paであり、望ましくは、81,000~100Pa、さらに望ましくは、71,000~1000Paである。

【0053】なお、本発明の可溶性ポリイミドに各種の有機添加剤、無機のフィラー類、あるいは各種の強化材を複合することも可能である。

【0054】上記得られたベンゼン環に水酸基及び／またはカルボキシ基を有する可溶性ポリイミド(A成分)溶液に、B成分である炭素-炭素二重結合を有する化合物、およびC成分である分子内に2以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を混合して本発明の組成物が製造される。

【0055】本発明に用いられるB成分である炭素-炭素二重結合を有する化合物は、炭素-炭素二重結合を2以上有することが好ましい。炭素-炭素二重結合を2以上有する化合物は、光重合を容易にするからである。さらに、アクリロイル基またはメタクリロイル基、ビニル基、またはアリル基から選択される有機基を2以上含む化合物であることが好ましい。

【0056】炭素-炭素二重結合を2以上有する化合物は、例えば、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリス

リトールヘキサアクリレート、テトラメチロールプロパン
 テトラアクリレート、テトラエチレングリコールジア
 クリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレ
 ト、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレ
 ングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトール
 ジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタク
 リレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、
 ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、テトラ
 メチロールプロパンテトラメタクリレート、テトラエチ
 レングリコールジメタクリレート、メトキシジエチレン
 グリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリ
 コールメタクリレート、 β -メタクロイルオキシエチル
 ハイドロジェンフタレート、 β -メタクロイルオキシエ
 チルハイドロジェンサクシネート、3-クロロ-2-ヒ
 ドロキシプロピルメタクレート、ステアシルメタクレ
 ート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチ
 レングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレン
 グリコールアクリレート、 β -アクリロイルオキシエチ
 ルハイドロジェンサクシネート、ラウリルアクリレ
 ート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレン
 グリコールジメタクレート、トリエチレングリコールジ
 メタクレート、ポリエチレングリコールジメタクレ
 ート、1, 3-ブチレングリコールジメタクレート、1,
 6-ヘキサジオールジメタクレート、ネオペンチルグ
 リコールジメタクレート、ポリプロピレングリコールジ
 メタクレート、2-ヒドロキシ1, 3ジメタクロキシプロ
 パン、2, 2-ビス[4-(メタクロキシエトキシ)
 フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクロキシ
 ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-
 (メタクロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、
 ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレン
 グリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコール
 ジアクリレート、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ・
 ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-
 (アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、
 2-ヒドロキシ1-アクリロキシ3-メタクロキシプロ
 パン、トリメチロールプロパントリメタクレート、テト
 ラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロー
 ルメタンテトラアクリレート、ポリプロピレングリコー
 ルジメタクレート、1, 4-ブタンジオールジメタクレ
 ート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジメタク
 レート、1, 6-ヘキサジオールジメタクレート、
 1, 9-ノナンジオールメタクレート、2, 4-ジエチ
 ル-1, 5-ペンタンジオールジメタクレート、1, 4-
 シクロヘキサジメタノールジメタクレート、ジプロ
 ピレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジ
 メタノールジアクリレート、2, 2-水添ビス[4-
 (アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、
 2, 2-ビス[4-(アクリロキシ・ポリプロポキシ)
 フェニル]プロパン、2, 4-ジエチル-1, 5-ペン

タンジオールジアクリレート、エトキシ化トチメチロー
 ルプロパントリアクリレート、プロポキシ化トチメチロ
 ールプロパントリアクリレート、イソシアヌル酸EO変
 性トリアクリレート、ペンタスリトールテトラアクリレ
 ート、エトキシ化ペンタスリトールテトラアクリレ
 ート、プロポキシ化ペンタスリトールテトラアクリレ
 ート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジ
 ペンタエリスリトールポリアクリレート、イソシアヌル
 酸トリアリル、グリシジルメタクレート、グリシジルア
 リルエーテル、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒ
 ドロ-s-トリアジン、トリアリル1, 3, 5-ベンゼ
 ンカルボキシレート、トリアリルアミン、トリアリルシ
 トレート、トリアリルフォスフェート、5, 5-ジアリ
 ルバルピツル酸、ジアリルアミン、ジアリルジメチルシ
 ラン、ジアリルジスルフィド、ジアリルエーテル、ジア
 リルシアルレート、ジアリルイソフタレート、ジアリル
 テレフタレート、1, 3-ジアリロキシ-2-プロパノ
 ール、ジアリルスルフィドジアリルマレエート、4, 4
 ' -イソプロピリデンジフェノールジメタクレート、
 4, 4 ' -イソプロピリデンジフェノールジアクリレ
 ート等が好ましいが、これらに限定されない。架橋密度を
 向上させるためには、特に2官能以上のモノマーを用い
 ることが望ましい。なお、1種類の化合物を用いても良
 いし、数種を混合して用いてもよい。
 【0057】これらの配合割合は、可溶性ポリイミド1
 00重量部に対し、1~150重量部、さらには、10
 ~130重量部、特に20~100重量部、含むこと
 が好ましい。この配合割合により、ポリイミドに所望の
 感光性を付与することができる。
 【0058】また、本発明の組成物溶液に混合される、
 分子内にエポキシ基を2以上有するエポキシ化合物は、
 例えば、エビコート828（油化シェル社製）等のビス
 フェノール樹脂、180S65（油化シェル社製）等の
 オルソクレゾールノボラック樹脂、157S70（油化
 シェル社製）等のビスフェノールAノボラック樹脂、1
 032H60（油化シェル社製）等のトリスヒドロキシ
 フェニルメタンノボラック樹脂、ESN375等のナフ
 タレンアラルキルノボラック樹脂、テトラフェニロール
 エタン1031S（油化シェル社製）、YGD414S
 （東都化成製）、トリスヒドロキシフェニルメタンEP
 PN502H（日本化薬製）、特殊ビスフェノールVG
 3101L（三井化学製）、特殊ナフトールNC700
 0（日本化薬製）、TETRAD-X、TETRAD-
 C（三菱瓦斯化学社製）等のグリシジルアミン型樹脂、
 アデカオプトマーKRM-2110（旭電化工業（株）
 製）等の脂環式エポキシ樹脂などがあげられる。また、
 エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂と混合しても良好な物
 性が得られるため好ましい。ここで用いられる熱硬化性
 樹脂としては、ビスマレイミド・ビスアリルナジイミド
 ・フェノール樹脂・シアナート樹脂などがあげられる。

【0059】本発明の組成物において、上記必須成分の配合割合は、ベンゼン環に水酸基及び／またはカルボキシ基を有する可溶性ポリイミド100重量部に対し、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基からなる群から選択される有機基を2以上有する化合物を1～150重量部、好ましくは5～100重量部、分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を1～150重量部、好ましくは3～100重量部、含むことが好ましい。

【0060】上記得られたA可溶性ポリイミドとB炭素-炭素二重結合を有する化合物及びC分子内に2以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を成分とする本発明の組成物は、組成物が、Bステージ状態のTgが-20℃～150℃、および硬化後のTgが70℃～300℃であり、かつ前記可溶性ポリイミドが、Tgが100℃～300℃であり、硬化後の熱膨張係数が20ppm～500ppmであることが好ましい。

【0061】上記得られた組成物溶液は、直接塗布・乾燥して用いても、また別途シート状に加工した後、接合する部分にこのシートを貼合させて用いてもよい。これらの乾燥条件は、可溶性ポリイミドにエポキシ基、二重結合、または三重結合を導入している場合、残存するこれらの有機基が熱によって分解または架橋しない程度の条件で行うことが望ましい。

【0062】エポキシ樹脂を添加した本発明の組成物に、通常エポキシ樹脂の硬化剤と混合すれば、良好な耐熱特性、接着特性を有する組成物が得られ、これを加熱することによりこのような特性を有する硬化物を得ることができるため望ましい。硬化剤はエポキシ樹脂の硬化剤であれば、アミン系・イミダゾール系・酸無水物系・酸系どのような系の硬化剤でも適用可能であり、種々のカップリング剤を混合してもよい。

【0063】なお、上記組成物は、ベンゼン環に水酸基及び／またはカルボキシ基を導入した可溶性ポリイミドを、さらに、エポキシ基と炭素-炭素二重結合を含む化合物、エポキシ基と炭素-炭素三重結合を含む化合物、エポキシ基を2以上有する化合物、さらにアクリル酸若しくはメタアクリル酸またはこれらのハロゲン化物を、1種以上反応させて変性ポリイミドとして用いることもできる。これらの炭素-炭素二重結合、炭素-炭素三重結合、またはエポキシ基を可溶性ポリイミドの側鎖に導入することにより、熱硬化特性、感光特性等をポリイミドに付与することができる。

【0064】具体的には、水酸基及び／またはカルボキシ基を導入した可溶性ポリイミドを有機溶媒に溶かし、エポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂、またはエポキシ基と2重結合あるいはエポキシ基と3重結合を有する化合物、あるいはアクリル酸またはメタアクリル酸またはこれらのハロゲン化物と混合し、可溶性ポリイミドの水酸基またはカルボン酸基とエポキシ基とを反応させ

ることにより変性ポリイミドが得られる。

【0065】エポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂は、エポキシ基を分子内に2個以上有していれば特に限定されないが、例えば、エビコート828（油化シェル社製）等のビスフェノール樹脂、180S65（油化シェル社製）等のオルソクレゾールノボラック樹脂、157S70（油化シェル社製）等のビスフェノールAノボラック樹脂、1032H60（油化シェル社製）等のトリシヒドロキシフェニルメタンノボラック樹脂、ESN375等のナフタレンアラールキルノボラック樹脂、テトラフェニロールエタン1031S（油化シェル社製）、YGD414S（東都化成製）、トリシヒドロキシフェニルメタンEPPN502H（日本化薬製）、特殊ビスフェノールVG3101L（三井化学製）、特殊ナフトールNC7000（日本化薬製）、TETRAD-X、TETRAD-C（三菱瓦斯化学社製）等のグリシジルアミン型樹脂、アデカオプトマーKRM-2110（旭電化工業（株）製）等の脂環式エポキシ樹脂などがあげられる。

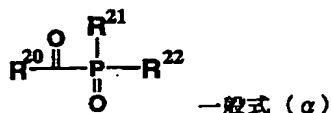
【0066】エポキシ基及び炭素-炭素二重結合を有する化合物とは、エポキシ基及び炭素-炭素二重結合を分子内に有していれば特に限定されないが、例えば、アリルグリシジルエーテル・グリシジルアクリレート・グリシジルメタクレート・グリシジルビニルエーテル等があげられる。

【0067】エポキシ基及び炭素-炭素三重結合を有する化合物は、エポキシ基及び炭素-炭素三重結合を分子内に有すれば特に限定されないが、プロパギルグリシジルエーテル・グリシジルプロピオレート・エチニルグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0068】この反応に用いられる溶媒は、エポキシ基と反応せず、水酸基あるいはカルボキシ基を有する可溶性ポリイミドを溶解するものであれば特に限定されない。その後、溶媒の除去を行うので、水酸基あるいはカルボキシ基を有する可溶性ポリイミドを溶解し、なるべく沸点の低いものを選択することが、製造工程上有利である。例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトン等、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素も使用可能である。これらを単独または混合物として使用することができる。

【0069】反応温度は、水酸基またはカルボキシ基と上記化合物との反応温度である40度以上130度以下の温度で行うことが望ましい。特にエポキシ基と二重結合あるいは、エポキシ基と三重結合を有する化合物については、二重結合や三重結合が熱により分解あるいは架橋しない程度の温度で反応させることが望ましい。具体的には、40度以上100度以下、さらに望ましくは、50度以上90度以下である。反応時間は、数分程度から8時間程度である。

【0070】次に、本発明の感光性組成物は、上記可溶性ポリイミド、炭素-炭素二重結合を有する化合物、エ*



【0073】(式中、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} は、 C_6H 、 $-\text{C}_6\text{H}_4$ 、 $(\text{CH}_2)_-$ 、 C_6H_2 、 $(\text{CH}_2)_-$ 、 $-(\text{CH}_2)_-$ 、 $\text{C}-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2-$ を、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{24} は、 C_6H_5- 、メトキシ、エトキシ、 C_6H_4 、 $(\text{CH}_2)_-$ 、 C_6H_2 、 $(\text{CH}_2)_-$ を表す。)で表されるアシルフォスフィンオキシド化合物が挙げられる。これにより発生したラジカルは、炭素-炭素二重結合を有する反応基(ビニル・アクリロイル・メタクリロイル・アリル等)と反応し架橋を促進する。

【0074】ここで、一般式(α)は、2個のラジカルを発生するが、一般式(β)で表されるアシルフォスフィンオキシドは、α開裂により4個のラジカルを発生するため特に好ましい。

【0075】可溶性ポリイミドの側鎖に結合させたエポキシ基を硬化させるためには、光カチオン発生剤を用いてもよい。例えば、ジメトキシアントラキノンスルホン酸のジフェニルヨードニウム塩等のジフェニルヨードニウム塩類・トリフェニルスルフォニウム塩類・ピリニウム塩類・トリフェニルオニウム塩類・ジアゾニウム塩類等を例示することができる。

【0076】光カチオン発生剤を用いる場合、カチオン硬化性の高い脂環式エポキシやビニルエーテル化合物を混合することが好ましい。

【0077】側鎖に付けたエポキシ基を硬化させるためには、光塩基発生剤を用いてもよい。例えば、ニトロベンジルアルコールやジニトロベンジルアルコールとイソシアナートの反応により得られるウレタン化合物、あるいはニトロ-1-フェニルエチルアルコールやジニトロ-1-フェニルエチルアルコールとイソシアナートの反応により得られるウレタン化合物、ジメトキシ-2-フェニル-2-プロパノールとイソシアナートの反応により得られるウレタン化合物等が例示できる。

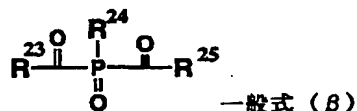
【0078】ラジカル開始剤として、種々のパーオキシドを下記の増感剤と組み合わせて用いることができる。特に3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルパー

* ポキシ基を2以上含むエポキシ化合物からなる組成物に、さらに光反応開始剤及び/または増感剤を添加して得られる。

【0071】光反応性開始剤は、UV可視光範囲(250~450nm)で光を吸収し、光エネルギーをフリーラジカル、反応性カチオンのような反応性中間体を生成する化学的エネルギーに転換する。特にg線程度の長波長の光によりラジカルを発生する化合物の一例として、下記一般式(α)、一般式(β)化13

【0072】

【化13】



オキシカルボニル)ベンゾフェノンと増感剤との組み合わせが特に好ましい。

【0079】本発明で用いられる感光性組成物は、実用に供しうる感光感度を達成するため、増感剤を含むことが望ましい。増感剤の好ましい例としては、ミヒラクトン、ビス-4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ベンゾフェノン、カンファーキノン、ベンジル、4, 4'-ジメチルアミノベンジル、3, 5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-メチル-4-ビペリドン、3, 5-ビス(ジメチルアミノベンジリデン)-N-メチル-4-ビペリドン、3, 5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-エチル-4-ビペリドン、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、リボフラビンテトラブチレート、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、3, 5-ジメチルチオキサントン、3, 5-ジイソプロピルチオキサントン、1-フェニル-2-(エトキシカルボニル)オキシイミノプロパン-1-オン、ベンゾインエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンズアントロン、5-ニトロアセナフテン、2-ニトロフルオレン、アントロン、1, 2-ベンズアントラキノン、1-フェニル-5-メルカプト-1H-テトラゾール、チオキサントン-9-オン、10-チオキサントン、3-アセチルインドール、2, 6-ジ(p-ジメチルアミノベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-ジメチルアミノベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-ジエチルアミノベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-ジエチルアミノベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-ジエチルアミノ-3-(1-メチルベンゾイミダゾリル)クマリン、3-(2

ーベンゾイミダゾリル) -7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-ベンゾチアゾリル) -7-ジエチルアミノクマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル) ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル) キノリン、4-(p-ジメチルアミノスチリル) キノリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル) ゼンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル) -3, 3-ジメチル-3H-インドール等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0080】光反応開始剤及び/または増感剤は、本発明のポリイミド樹脂100重量部に対し、0.1~50重量部配合すること好ましく、0.3~20重量部とすることが、さらに好ましい。0.1~50重量部の範囲を逸脱すると、増感効果が得られない場合や、現像性に好ましくない影響を及ぼす場合がある。なお、増感剤として、1種類の化合物を用いても良いし、数種を混合して用いてもよい。

【0081】また、本発明で用いられる感光性組成物は、実用に供しうる感光感度を達成するため、光重合助剤を含むことが望ましい。光重合助剤としては、例えば、4-ジエチルアミノエチルベンゾエート、4-ジメチルアミノエチルベンゾエート、4-ジエチルアミノプロピルベンゾエート、4-ジメチルアミノプロピルベンゾエート、4-ジメチルアミノイソamilベンゾエート、N-フェニルグリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、N-(4-シアノフェニル)グリシン、4-ジメチルアミノベンゾニトリル、エチレングリコールジチオグリコレート、エチレングリコールジ(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパンチオグリコレート、トリメチロールプロパントリ(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラ(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールエタントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールエタントリ(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサ(3-メルカプトプロピオネート)、チオグリコール酸、 α -メルカプトプロピオン酸、 ϵ -ブチルベルオキシベンゾエート、 ϵ -ブチルベルオキシメトキシベンゾエート、 ϵ -ブチルベルオキシニトロベンゾエート、 ϵ -ブチルベルオキシエチルベンゾエート、フェニルイソプロピルベルオキシベンゾエート、ジ ϵ -ブチルジベルオキシイソフタレート、トリ ϵ -ブチルトリベルオキシトリメシテート、トリ ϵ -ブチルトリベルオキシトリメシテート、テトラ ϵ -ブチルテトラベルオキシピロメリテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルベルオキシ)ヘキサン、3, 3', 4, 4'-テトラ(ϵ -ブチルベルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3, 4, 4'-テトラ(ϵ -アミルベルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(ϵ -ヘキシル

ベルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-メトキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-ヒドロキシメチルシクロヘキサノン、3, 5-ジ(p-アジドベンザル)-1-メチル-4-ビペリドン、3, 5-ジ(p-アジドベンザル)-4-ビペリドン、3, 5-ジ(p-アジドベンザル)-N-アセチル-4-ビペリドン、3, 5-ジ(p-アジドベンザル)-N-メトキシカルボニル-4-ビペリドン、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(m-アジドベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(m-アジドベンザル)-4-メトキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(m-アジドベンザル)-4-ヒドロキシメチルシクロヘキサノン、3, 5-ジ(m-アジドベンザル)-N-メチル-4-ビペリドン、3, 5-ジ(m-アジドベンザル)-4-ビペリドン、3, 5-ジ(m-アジドベンザル)-N-アセチル-4-ビペリドン、3, 5-ジ(m-アジドベンザル)-N-メトキシカルボニル-4-ビペリドン、2, 6-ジ(p-アジドシンナミリデン)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-アジドシンナミリデン)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-アジドシンナミリデン)-4-シクロヘキサノン、3, 5-ジ(p-アジドシンナミリデン)-N-メチル-4-ビペリドン、4, 4'-ジアジドカルコン、3, 3'-ジアジドカルコン、3, 4'-ジアジドカルコン、4, 3'-ジアジドカルコン、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオ-2-(o-アセチル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオ-2-(o-n-プロピルカルボニル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオ-2-(o-メトキシカルボニル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオ-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオ-2-(o-ベンゾイル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオ-2-(o-フェニルオキシカルボニル)オキシム、1, 3-ビス(p-メチルフェニル)-1, 2, 3-プロパントリオ-2-(o-ベンゾイル)オキシム、1, 3-ビス(p-メトキシフェニル)-1, 2, 3-プロパントリオ-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1-(p-メトキシフェニル)-3-(p-ニトロフェニル)-1, 2, 3-プロパントリオ-2-(o-フェニルオキシカルボニル)オキシム等を用いることができるが、これらに限定されない。また、別の助剤として、トリエチルアミン・トリブチルアミン・トリエタノールアミン等のトリアルキルアミン類を混合することもできる。

【0082】光重合助剤は、ポリイミド100重量部に対し、0.1～50重量部配合されることが好ましく、0.3～20重量部の範囲がさらに好ましい。0.1～50重量部の範囲を逸脱すると、目的とする増感効果が得られない場合や、現像性に好ましくない影響をおよぼす場合がある。なお、光重合助剤として1種類の化合物を用いてもよいし、数種を混合してもよい。

【0083】本発明で用いられる感光性組成物は、適当な有機溶媒を含んでいてもよい。適当な有機溶媒に溶解した状態であれば、溶液（ワニス）状態で使用に供することができ、成膜する際便利である。この場合に用いる溶媒としては、溶解性の観点から非プロトン性極性溶媒が望ましく、具体的には、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N-ベンジル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド、N-アセチル-ε-カプロラクタム、ジメチルイミダゾリジノン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、γ-ブチロラクトン、ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフランなどが好適な例としてあげられる。これらは単独で用いても良いし、混合系として用いることも可能である。

【0084】この有機溶媒は、ポリイミドの合成反応で用いた溶媒をそのまま残留させたものでもよく、単離後のポリイミド前駆体に新たに添加したものでもよい。また、塗布性を改善するために、トルエン、キシレン、ジエチルケトン、メトキシベンゼン、シクロペンタノン等の溶媒をポリマーの溶解性に悪影響を及ぼさない範囲で混合しても差し支えない。

【0085】得られた感光性組成物の溶液を乾燥させてフィルム状の感光性ドライフィルム（カバーレイフィルム）とする。この際、金属やPET等のフィルム等の支持体の上に塗布し、乾燥乾燥後、支持体より剥がして単独のフィルムとして取り扱ってもよいし、PET名等のフィルムの上に積層されたままの状態でも用いられることもできる。この感光性組成物の乾燥温度は、熱によりエポキシあるいは、炭素-炭素2重結合や炭素-炭素3重結合が熱分解または架橋しない温度で行うことが望ましく、具体的には180℃以下好ましくは、150℃以下である。

【0086】得られた感光性ドライフィルム（カバーレイフィルム）とFPCを張り合わせる工程について説明する。この工程は、予め銅箔等の導電体によって回路が形成されたFPCの導電体面を感光性ドライフィルム（カバーレイフィルム）により保護する工程である。具体的に、FPCと感光性ドライフィルム（カバーレイフィルム）をあわせて、熱ラミネート、熱プレスあるいは熱真空ラミネートにより張り合わせる。この時の温度は、熱によりエポキシあるいは、炭素-炭素2重結合や

炭素-炭素3重結合が熱分解または架橋しない温度で行うことが望ましく、具体的には180℃以下好ましくは、150℃以下、さらに望ましくは120℃以下である。

【0087】ラミネート温度は、カバーレイフィルムのBステージ状態のT_gに密接に関係しており、180℃以下の温度でラミネートあるいはプレスするためには、150℃以下、望ましくは、130℃以下、更に望ましくは100℃以下であり、最も望ましくは50℃以下である。

【0088】つぎに、この被膜に、所定のパターンのフォトリソマスクを介して光を照射した後、塩基性溶液により未露光部を溶解除去して、所望のパターンを得る。この現像工程は、通常のポジ型フォトリソ装置を用いて行ってもよい。

【0089】現像液としては、塩基性溶液あるいは有機溶媒を用いることができる。例えば、現像液は、塩基性を呈する水溶液・あるいは有機溶媒であれば、一種類の化合物の溶液でもよく、2種類以上の化合物の溶液でもよい。塩基性溶液は、通常、塩基性化合物を水にあるいはメタノール等のアルコールに溶解した溶液である。塩基性化合物の濃度は、通常0.1～50重量%とするが、支持基板等への影響などから、0.1～30重量%とすることが好ましい。なお、現像液は、ポリイミドの溶解性を改善するため、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、N-メチル-2-ピロリドン・N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等の水溶性有機溶媒を、さらに含有していてもよい。

【0090】上記塩基性化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウムイオンの、ホウ酸塩または炭酸塩や、アミン化合物などが挙げられ、具体的には、2-ジメチルアミノエタノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、4-ジメチルアミノ-1-ブタノール、5-ジメチルアミノ-1-ペンタノール、6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノール、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、3-ジメチルアミノ-2, 2-ジメチル-1-プロパノール、2-ジエチルアミノエタノール、3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、2-ジイソプロピルアミノエタノール、2-ジ-n-ブチルアミノエタノール、N,N-ジベンジル-2-アミノエタノール、2-（2-ジメチルアミノエトキシ）エタノール、2-（2-ジエチルアミノエトキシ）エタノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、1-ジエチルアミノ-2-プロパノール、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-t-ブチルジエタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、3-ジエチルアミノ-1, 2-プロパンジオール、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミ

ン、N-エチルエタノールアミン、N-n-ブチルエタノールアミン、N-t-ブチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-2, 2-ジメチル-1-プロパノール、1-アミノブタノール、2-アミノ-1-ブタノール、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-アミノ-1, 2-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、アミノメタノール、2-アミノエタノール、3-アミノプロパノール、2-アミノプロパノール、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミンなどを用いることが好ましいが、水にあるいはアルコールに可溶であり、溶液が塩基性を呈するものであれば、これら以外の化合物を用いてもかまわない。

【0091】また、現像溶液には、塩基性溶液以外に、有機溶媒を用いることができる。この場合、有機溶媒単独で用いても、をよく溶かす良溶媒とあまり溶かさない貧溶媒との混合系を用いてもよい。

【0092】現像によって形成したパターンは、次いでリンス液により洗浄して、現像溶剤を除去する。リンス液には、現像液との混和性の良いメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、水などが好適な例としてあげられる。

【0093】上述の処理によって得られたパターンを、20℃から200℃までの選ばれた温度で加熱処理することにより、本発明のポリイミドからなる樹脂パターンが高解像度で得られる。この樹脂パターンは、耐熱性が高く、機械特性に優れる。

【0094】硬化後のTgは、高ければ高いほど耐熱性という点で望ましいが、現実的には、70～300℃であり、望ましくは、90～300℃、さらに望ましくは、120～300℃である。

【0095】カバーレイフィルムの熱膨張係数は、銅箔の熱膨張係数より若干大きい程度が望ましく、20～500ppmであり、更に望ましくは20～400ppmであり、最も望ましくは、20～300ppmである。

【0096】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0097】実施例中、ESDAは、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、6FDAは、2, 2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、BAPS-Mは、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、DMAcは、N, N-ジメチルアセトアミド、DMFは、N, N-ジメチルホルムアミドを表す。

【0098】Tgは島津製作所 DSC CELL SCC-41 (示差走査熱量計) により、窒素気流下で昇温速度10℃/分で室温から400℃までの温度範囲を測定した。

【0099】重量平均分子量は、Waters製GPCを用いて以下条件で測定した。(カラム: Shodex製 KD-806M 2本、温度60℃、検出器: RI、流量: 1ml/分、展開液: DMF (臭化リチウム0.03M、リン酸0.03M)、試料濃度: 0.2wt%, 注入量: 20μl、基準物質: ポリエチレンオキサイド)

【0100】イミド化率の測定は以下のようにして行った。①ポリイミド酸溶液(DMF溶液)をPETフィルム上にキャストし、100℃10分、130℃10分加熱後、PETフィルムから剥がし、ピン枠に固定し、150℃60分、200℃60分250℃60分加熱し、5μm厚みポリイミドフィルムを得る。②実施例或いは比較例で作成したポリイミドをDMFに溶かし、PETフィルム上にキャストし、100℃30分加熱後、PETフィルムから剥がし、ピン枠に固定し、真空オーブン中で、80℃、660Paの条件で12時間加熱乾燥し、5μm厚みのポリイミドフィルムを得た。それぞれのフィルムのIRを測定し、イミドの吸収/ベンゼン環の吸収の比を求める。①で得たイミドの吸収/ベンゼン環の比をイミド化率100%とした時の、②のイミドの吸収/ベンゼン環の比が何%に相当するかを求める。これをイミド化率とした。

【0101】熱膨張係数は、セイコー電子工業株式会社製熱分析装置TMA-120Cにて測定し、30℃～100℃の平均熱膨張係数を硬化後の熱膨張係数とした。また、接着強度は、JIS-C-5016に準じ測定した。

【0102】

【実施例1】(可溶性ポリイミドの製造) 攪拌機を設置した2000mlのセパラブルフラスコにBAPS-M 32.29g (0.075モル)、DMF 300gをとり、ESDA 57.65g (0.10モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。次いでジアミノ安息香酸3.80g (0.025モ

ル)をDMF 50gに溶かして徐々に加えて、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸の重量平均分子量(以後Mwと表す)は、6.2万であった。

【0103】このポリアミド酸溶液を、テフロン(登録商標)コートしたバットにとり、真空オーブンで、150℃10分、160℃10分、170℃10分、180℃10分、190℃10分210℃30分、660Paの圧力で減圧加熱した。

【0104】真空オーブンより取り出し、89gの熱可塑性ポリイミドを得た。このポリイミドのMwは6.6万、Tgは200℃、イミド化率は100%であった。

【0105】(感光性組成物およびそれからなるカバーレイフィルム)可溶性ポリイミド30g、ジオキソラン70g、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(以後DDSと略する)0.5g、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド0.5g(1.2ミリモル)、イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート30g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂エビコート828(商品名:油化シェル社製)3gを添加した溶液をベツトフィルム上に塗布し、45℃5分乾燥し、ベツトフィルムを剥がし、ピン枠にて固定し、65℃5分、80℃30分の条件で乾燥して、感光性組成物からなるカバーレイフィルムの35μm厚みのフィルムを得た。

【0106】(CCLの製造)ポリイミドフィルム25NP1(鐘淵化学工業株式会社製)にデュボン製ハイラックスLF0100の接着面を重ね合わせ、180℃でラミネートした。ハイラックスの離型紙を剥がし、銅箔3ECVLP(三井金属製)1オンスを重ね合わせ、180℃でラミネートし、180℃1時間加熱し、エッチングにてパターンを形成し、CCLを得た。このCCLに上記得られたカバーレイフィルム、及び50μm厚みテフロンシート(剥離紙)を重ねて、120℃、1N/cmの条件でラミネートした。ラミネート後、3分間露光後、(露光条件:400nmの光が10mJ/cm²)、100℃3分間ポストバークし、1%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドのメタノール溶液(液温40℃)で現像後、100℃2時間、120℃2時間、140℃2時間160℃3時間の条件で硬化した。

【0107】別に、銅箔/上記得られたカバーレイフィルム/50μm厚みテフロンシート(剥離紙)を重ねて、上記と同様の条件でラミネート、露光、現像、硬化を行い、接着強度および熱膨張係数を測定した。硬化後のカバーレイフィルムと銅箔との接着強度は、1.5N/cmであり、100μmのライン/スペースのパターンを形成することができた。銅箔をエッチング除去して、残った硬化後のカバーレイフィルムを50℃に加熱したNMP溶液に10分間浸漬したがまったく溶解しなかった。

【0108】硬化後のカバーレイフィルムの熱膨張係数

は、室温~100℃で、58ppmであった。

【0109】

【実施例2】(可溶性ポリイミドの製造)攪拌機を設置した2000mlのセバブルフラスコにBAPS-M 38.74g(0.09モル)、DMF300gをとり、ESDA57.65g(0.10モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。次いで、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル2.16g(0.01モル)をDMF100gに溶かし上記溶液に加えて、30分間攪拌し、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸の重量平均分子量(以後Mwと表す)は、6万であった。

【0110】このポリアミド酸溶液を、テフロンコートしたバットにとり、真空オーブンで、150℃10分、160℃10分、170℃10分、180℃10分、190℃10分、210℃30分、660Paの圧力で減圧加熱した。

【0111】真空オーブンより取り出し、94gの水酸基を有する可溶性ポリイミドを得た。このポリイミドのMwは6.5万、Tgは196℃、イミド化率は100%であった。

【0112】(感光性組成物およびそれからなるカバーレイフィルム)可溶性ポリイミド33g、ジオキソラン66g、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(以後DDSと略する)0.5g、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド0.5g(1.2ミリモル)、イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート30g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂エビコート828(商品名:油化シェル社製)3gを添加した溶液をベツトフィルム上に塗布し、45℃5分乾燥し、ベツトフィルムを剥がし、ピン枠にて固定し、65℃5分、80℃30分乾燥して、感光性組成物からなる35μm厚みのカバーレイフィルムを得た。

【0113】(CCLの製造)ポリイミドフィルム25NP1(鐘淵化学工業株式会社製)にデュボン製ハイラックスLF0100の接着面を重ね合わせ、180℃でラミネートした。ハイラックスの離型紙を剥がし、銅箔3ECVLP(三井金属製)1オンスを重ね合わせ、180℃でラミネートし、180℃1時間加熱し、エッチングにてパターンを形成し、CCLを得た。このCCLに上記得られたカバーレイフィルム、及び50μm厚みテフロンシート(剥離紙)を重ねて、120℃、1N/cmの条件でラミネートした。ラミネート後、3分間露光後、(露光条件:400nmの光が10mJ/cm²)、100℃3分間ポストバークし、1%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドのメタノール溶液(液温40℃)で現像後、100℃2時間、120℃2時間、140℃2時間160℃3時間の条件で硬化した。

【0114】別に、銅箔/カバーレイフィルム/50μm厚みテフロンシート(剥離紙)を重ねて、を重ねて、

したNMP溶液に10分間浸漬したことがよく溶解しなかった。

【0115】硬化後のカバーレイフィルムの熱膨張係数は、室温～100℃では、64ppmであった。

【0116】

【実施例3】（可溶性ポリイミドの製造）攪拌機を設置した2000mlのセバラブルフラスコに2, 2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン36.63g（0.1モル）、DMF300gをとり、ESDA57.65g（0.10モル）を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続け、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸の重量平均分子量（以後Mwと表す）は、7万であった。

【0117】このポリアミド酸溶液を、テフロンコートしたバットにとり、真空オーブンで、150℃10分、160℃10分、170℃10分、180℃10分、190℃10分、210℃30分、660Paの圧力で減圧加熱した。

【0118】真空オーブンより取り出し、90g水酸基を有する可溶性ポリイミドを得た。このポリイミドのMwは7.4万、Tgは180℃、イミド化率は100%であった。

【0119】（感光性組成物及びそれからなるカバーレイフィルム）可溶性ポリイミド33g、ジオキソラン66g、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン0.5g、ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキシド0.5g（1.2ミリモル）、イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート30g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂エビコート828（商品名：油化シェル社製）3gを添加した溶液をベツトフィルム上に塗布し、45℃5分乾燥し、ベツトフィルムを剥がし、ピン枠にて固定し、65℃5分80℃30分乾燥して、感光性組成物からなる35μm厚みのカバーレイフィルムを得た。

【0120】（CCLの製造）ポリイミドフィルム25NPI（鐘淵化学工業株式会社製）にデュボン製ハイラックスLF0100の接着面を重ね合わせ、180℃でラミネートした。ハイラックスの離型紙を剥がし、銅箔3ECVLP（三井金属製）1オンスを重ね合わせ、180℃でラミネートし、180℃1時間加熱し、エッチングにてパターンを形成し、CCLを得た。このCCLに上記得られたカバーレイフィルム、及び50μm厚みテフロンシート（剥離紙）を重ねて、120℃、1N/cmの条件でラミネートした。ラミネート後、3分間露

の条件でラミネート、露光、現像、硬化を行い、接着強度および熱膨張係数を測定した。硬化後のカバーレイフィルムと銅箔との接着強度は、1.4N/cmであり、100μmのライン/スペースのパターンを形成することができた。銅貼板の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後のカバーレイフィルムを50℃に加熱したNMP溶液に10分間浸漬したがまったく溶解しなかった。硬化後のカバーレイフィルムの熱膨張係数は、室温～100℃は、80ppmであった。

【0122】

【実施例4】（感光性組成物及びそれからなるカバーレイフィルム、CCL、銅貼板）実施例2で得た可溶性ポリイミド33g、ジオキソラン66g、DDS0.5g、3, 3'-カルボニルビス[7-(ジエチルアミノ)クマリン]0.3g、ベンゾフェノン1g、トリブチルアミン0.5g、イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート30g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂エビコート828（商品名：油化シェル社製）3gを添加した溶液をベツトフィルム上に塗布し、実施例1と同様にして、感光性組成物からなる35μm厚みのカバーレイフィルムを得た。また実施例1と同様にして、CCL、銅貼板を得た。

【0123】カバーレイフィルムと銅箔との接着強度は、1.7N/cmであり、100μmのライン/スペースのパターンを形成することができた。銅貼板の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後のカバーレイフィルムを50℃に加熱したNMP溶液に10分間浸漬したがまったく溶解しなかった。硬化後のカバーレイフィルムの熱膨張係数は、室温～100℃では、60ppmであった。

【0124】

【実施例5】（感光性組成物およびそれからなるカバーレイフィルム、CCL、銅貼板の製造）実施例2で得た可溶性ポリイミド33g、ジオキソラン66g、DDS0.5g、3, 3'-カルボニルビス[7-(ジエチルアミノ)クマリン]0.3g、3, 3', 4, 4'-テトラ（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン1g、イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート20g、ビスフェノールFエチレンオキサイド変性ジアクリレート アロニックスM-208（商品名：東亜合成株式会社製）10g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂エビコート828（商品名：油化シェル社製）3gを添加した溶液をベツトフィルム上に塗布し、実施例1と同

様にして、感光性組成物からなる35 μ m厚みのカバーレイフィルムを得た。また実施例1と同様にして、CCL、銅貼板を得た。

【0125】硬化後のカバーレイフィルムと銅箔との接着強度は、1.6N/cmであり、100 μ mのライン/スペースのパターンを形成することができた。銅貼板の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後のカバーレイフィルムを50℃に加熱したNMP溶液に10分間浸漬したがまったく溶解しなかった。硬化後のカバーレイフィルムの熱膨張係数は、室温～100℃では、60ppmであった。

*【0126】

【発明の効果】以上のようにして、得られる本発明の組成物は、A. ベンゼン環に水酸基及び/またはカルボキシ基を有する可溶性ポリイミド、B. 炭素-炭素二重結合を2以上有する化合物、及びC. 分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を必須成分とする組成物であり、感光性樹脂として有用である。また、この組成物と、光反応開始剤または増感剤を必須成分とする感光性組成物を用いることにより、感光性、熱硬化性ととも、十分な機械的強度に加え、耐熱性に優れ、加工性、接着性、特に低吸湿性に優れた特性を有する。

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. ⁷ | | 識別記号 | FI | テマコード(参考) | |
|--------------------------|-------|------|------------|-----------|-------|
| C08J | 5/18 | CEZ | C08J 5/18 | CEZ | 4J043 |
| C08K | 5/00 | | C08K 5/00 | | |
| C08L | 63/00 | | C08L 63/00 | | A |
| G03F | 7/027 | 502 | G03F 7/027 | 502 | |
| | 7/037 | | | | |
| H05K | 3/28 | | H05K 3/28 | | D |
| | | | | | C |

Fターム(参考) 2H025 AA10 AA13 AA14 AB15 AB17
AB20 AC01 AD01 BC13 BC31
BJ08 CA00 CB25 CB30 CB33
CB41 CB43 CB45 CB59
4F071 AA42 AA51 AA60 AA86 AC10
AE02 AE03 AE18 AF62 AH13
BB02 BC01 BC02
4J002 CD03Y CD04Y CD05Y CD06Y
CD07Y CH05X CM04W CP17W
EB107 ED026 EE037 EE057
EF046 EH076 EH146 EJ026
EL036 EN026 EN027 EN067
EQ017 ES007 ET007 EU027
EU037 EU077 EU117 EU186
EU196 EU227 EU237 EV046
EV057 EV117 EV297 EV317
EV327 EW046 EW137 EW177
EX016 FD140 GP03 HA05
4J011 AA05 AC04 PA97 PB40 PC02
QA03 QA07 QA08 QA13 QA15
QA18 QA20 QA23 QA24 QA26
QA27 QB16 RA10 RA15 SA22
SA25 SA32 SA34 SA42 SA45
SA61 SA63 SA64 SA78 SA83
SA84 SA87 UA01 VA01 WA01
WA07
4J036 AA01 AD01 AF03 AF08 AF27
AH04 AJ08 DA01 DB15 DC02
DC40 EA01 EA02 EA04 EA05
EA09 FB14 GA22 GA23 GA24
HA02 JA09 JA15 KA01
4J043 PA02 PA19 PC015 PC065
PC066 PC145 QB31 RA34
SA06 SA42 SA43 SA44 SA52
SA54 SA61 SA62 SA63 SA71
SA72 SA85 SB01 TA06 TA13
TA22 TA41 TA47 TA66 TA67
TA70 TA74 TA78 TA79 TB01
UA022 UA032 UA041 UA042
UA051 UA052 UA082 UA121
UA122 UA131 UA132 UA141
UA142 UA151 UA152 UA161
UA162 UA171 UA241 UA261
UA262 UA622